

PAT-NO: JP406172466A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06172466 A  
TITLE: AQUEOUS DISPERSION OF COPOLYMER  
RESIN  
PUBN-DATE: June 21, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YAMAMOTO, AKIHITO  
HASEGAWA, YOSHIKI  
YOSHINO, FUMIO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

DAINIPPON INK & CHEM INC

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP04133619

APPL-DATE: May 26, 1992

INT-CL (IPC): C08F299/00, C08F002/24

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the subject aqueous dispersion having excellent water-resistance and durability by carrying out the emulsion polymerization of a macromonomer having radically polymerizable unsaturated bond at a terminal and an unsaturated monomer in an aqueous medium in the presence of a reactive emulsifier having unsaturated bond and hydrophilic group.

CONSTITUTION: The objective aqueous dispersion of a copolymer resin having

excellent water-resistance and durability of adhesivity, etc., is produced by the emulsion polymerization of (A) a methyl methacrylate macromonomer having methacryloyl group at one terminal and having a number-average molecular weight of 1,000-100,000 as a macromonomer having radically polymerizable unsaturated bond at one terminal and (B) an ethylenically unsaturated monomer such as butyl acrylate in the presence of (C) a reactive emulsifier having ethylenically unsaturated bond and hydrophilic group in the molecule (e.g. sodium styrenesulfonate) and, as necessary, (D) a nonreactive emulsifier (e.g. sodium alkylbenzenesulfonate) in an aqueous medium at 60°C for 2hr while adding ammonium persulfate and sodium pyrosulfite to the reaction mixture.

COPYRIGHT: (C)1994, JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1994-238815

DERWENT-WEEK: 199429

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Copolymer resin aq. dispersions -  
prepd. by emulsion polymerising macro:monomers and  
ethylenically! unsatd. monomers in presence of reactive  
emulsifiers and opt. non-reactive emulsifiers in aq.  
medium.

PATENT-ASSIGNEE: DAINIPPON INK & CHEM KK[DNIN]

PRIORITY-DATA: 1992JP-0133619 (May 26, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
JP 06172466 A		June 21, 1994	N/A
006	C08F 299/00		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP 06172466A	N/A	
1992JP-0133619	May 26, 1992	

INT-CL (IPC): C08F002/24, C08F299/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06172466A

BASIC-ABSTRACT:

Copolymer resin aq. dispersions are claimed, which are  
obtd. by  
emulsion-polymerising (A) macromonomers contg.  
radical-polymerisable unsatd.  
bonds at terminals and (B) ethylenic unsatd. monomers in  
the presence of (C)

reactive emulsifiers contg. ethylenic unsatd. bonds and hydrophilic gps. in mol. and opt. (D) non reactive emulsifiers in aq. medium.

Terminal gps. of (A) are (meth)acryloyl gp. 5-100 pts. (wt) of (A) and 100 pts. of (B) are used. (C) are used in amts. of 0.2-10 pts. wt. per 100 pts. of (B). (D) are used in amts. of below 10 pts. per 100 pts. of (B). (A) have mn of 1000-100,000. Hydrophilic gps. of (C) are sulphate, sulphone or polyoxyethylene (POE) gp. (C) contg. sulphate or sulphone and (C) contg. POE gp. are used together.

USE/ADVANTAGE - The aq. dispersion are used for the prepn. of tackifier, adhesive, fibre-processing agent, paint, coating agent. They have good water resistance, adherence.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: COPOLYMER RESIN AQUEOUS DISPERSE PREPARATION  
EMULSION POLYMERISE  
MACRO MONOMER UNSATURATED MONOMER PRESENCE  
REACT EMULSION OPTION  
NON REACT EMULSION AQUEOUS MEDIUM

DERWENT-CLASS: A14 A81 A82 A87 F06 G02 G03

CPI-CODES: A07-B; A08-S05; A10-B03; A10-E01; F01-H06;  
F03-C; G02-A02B1;  
G03-B02D;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1939U; 5020U

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

017 ; G0373 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53  
D58 D63

F41 G0419 G0384 D11 D95 H0204 ; G0022\*R D01 D51 D53  
G0351\*R G0340

G0339 G0260 G0022 D11 D10 D12 D58 D63 D87 F41 ; R00446  
G0282 G0271

G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D60 D83 F36 F35 ;

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-172466

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 299/00	MRM	7442-4 J		
2/24	MCB	7442-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数8(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平4-133619	(71)出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22)出願日	平成4年(1992)5月26日	(72)発明者	山本 明史 大阪府大津市東助松町3-3-31
		(72)発明者	長谷川 義起 大阪府大阪市淀川区東三国3-2-15-308
		(72)発明者	吉野 文夫 大阪府泉大津市尾井千原町3-5-504
		(74)代理人	弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 共重合体樹脂水性分散液

(57)【要約】

【構成】末端にメタクリロイル基又はアクリロイル基等のラジカル重合性不飽和結合含有の末端基を有するマクロモノマー(A)100部とエチレン性不飽和単量体(B)5~100部とを、分子中にエチレン性不飽和結合及び親水基を有する反応性乳化剤、必要により非反応性乳化剤の存在下に水性媒体中で乳化重合させることを特徴とする共重合体樹脂水性分散液。

【効果】本発明の共重合体樹脂水性分散液は、耐水性、付着性等の耐久性が優れる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】末端にラジカル重合性不飽和結合を有するマクロモノマー(A)とエチレン性不飽和単量体(B)とを、分子中にエチレン性不飽和結合及び親水基を有する反応性乳化剤、必要により非反応性乳化剤の存在下に水性媒体中で乳化重合させることを特徴とする共重合体樹脂水性分散液。

【請求項2】マクロモノマー(A)のラジカル重合性不飽和結合を有する末端基がメタクリロイル基又はアクリロイル基のいずれかである請求項1記載の共重合体樹脂水性分散液。

【請求項3】マクロモノマー(A)の使用量がエチレン性不飽和単量体(B)100重量部に対して5~100重量部であることを特徴とする請求項1又は2記載の共重合体樹脂水性分散液。

【請求項4】反応性乳化剤の使用量が全エチレン性不飽和単量体100重量部に対して0.2~10重量部であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項記載の共重合体樹脂水性分散液。

【請求項5】非反応性乳化剤の使用量が全エチレン性不飽和単量体100重量部に対して10重量部以下であることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項記載の共重合体樹脂水性分散液。

【請求項6】マクロモノマー(A)の数平均分子量が1000~100000であることを特徴とする請求項1~5のいずれか1項記載の共重合体樹脂水性分散液組成物。

【請求項7】反応性乳化剤の親水基が、サルフェート基、スルホン基又はポリオキシエチレン基であることを特徴とする請求項1~6のいずれか1項記載の共重合体樹脂水性分散液。

【請求項8】サルフェート基又はスルホン基を有する反応性乳化剤とポリオキシエチレン基を有する反応性乳化剤とを併用することを特徴とする請求項1~7のいずれか1項記載の共重合体樹脂水性分散液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は末端にラジカル重合性不飽和結合を有するマクロモノマーとエチレン性不飽和単量体とを、反応性乳化剤、必要により非反応性乳化剤の存在下で乳化重合させることにより得られる共重合体樹脂水性分散液に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、モノマーを基本単位とする高分子樹脂設計が主であったが、近年、オリゴマーやポリマーを基本単位とすることにより高機能性を付与することに関する検討がなされるようになってきた。

【0003】オリゴマーやポリマーを基本単位とするためには末端にラジカル重合性不飽和結合を有するマクロモノマーを用いる方法が一般的であり、末端にラジカル

重合性不飽和結合を有するマクロモノマーを導入した高分子材料に関する検討が盛んになされている。

【0004】従来、末端にラジカル重合性不飽和結合を有するマクロモノマーを用いて共重合体を合成するには溶液重合による方法が一般的であり、乳化重合による方法では共重合体の合成は困難であるとされていた。即ち、一般的によく行われている通常の乳化重合においてマクロモノマーと他の単量体とを混合して重合すると乳化重合中にマクロモノマーが析出して良好な共重合体分散液が得られないという問題がある。

【0005】しかし、最近の環境破壊懸念による無公害化への移行により、最近では乳化重合によるマクロモノマーを用いた共重合体の合成に関する検討もなされ、報告されている。

【0006】例えば、特開昭62-64814号公報において、マクロモノマーをあらかじめトルエン等の有機溶剤に溶解し、これに非反応性乳化剤を加え、水の存在下に粒子径の微細な水性乳化分散体を調製した後、該乳化分散体中にマクロモノマーと共重合させる単量体を加え、ラジカル重合開始剤により共重合させることによりマクロモノマーを用いた乳化共重合体分散液を調製する方法が提唱されている。

【0007】また、特開平1-318027号公報においては片末端メタクリロイル基型スチレン/アクリロニトリル共重合体マクロモノマーをブチルアクリレートおよびメチルアクリレート混合液に溶解させた後にスルホコハク酸アルカリ金属塩系乳化剤を用い、水媒体中でホモキサー等を用いて微細な水性乳化分散体を調製した後、水溶性ラジカル重合開始剤により共重合させることによって乳化共重合体を調製する発明が開示されている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記発明によって得られるマクロモノマーを用いた共重合体水性分散液は非反応性乳化剤を使用するため、フィルム中に乳化剤が多く残留する。そのため、フィルムの耐水性や付着性、耐候性などの耐久性に問題が発生することがある。また、エマルジョンの泡立ちも問題となる。

【0009】特開昭62-64814号公報に記載の発明においては有機溶剤を含んでいるため危険性を含み、また脱溶剤工程を必要とするため工程が煩雑となり、経済的にも好ましくない。

【0010】本発明は無溶剤でかつ非反応性乳化剤の使用を可能な限り低減して、安定なマクロモノマーを用いた乳化共重合体水性分散液を提供するものである。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記問題点を解決するべく鋭意検討を行った結果、反応性乳化剤を用い、非反応性乳化剤の使用量を極力減らし、重合を行うことにより、上記問題物性を向上させることが可能なる

ことを見だし、本発明に至った。

【0012】即ち、本発明は、末端にラジカル重合性不飽和結合を有するマクロモノマー(A)とエチレン性不飽和単量体(B)とを、分子中にエチレン性不飽和結合及び親水基を有する反応性乳化剤、および必要により非反応性乳化剤の存在下に水性媒体中で乳化重合させることを特徴とする共重合体樹脂水性分散液である。

【0013】本発明は末端にラジカル重合性不飽和結合を有するマクロモノマーとエチレン性不飽和単量体とを重合させるに際し、乳化剤として反応性乳化剤、又はこれと非反応性乳化剤を併用して用いることによりエマルジョンフィルムの耐水性、耐候性良好でまた泡立ちが抑制された共重合体水性分散液に関するものである。

【0014】以下本発明の詳細について説明する。本発明の末端にラジカル重合性不飽和結合を有するマクロモノマー(A)とは末端にラジカル重合性不飽和結合を有する低分子量モノマーの重合体をいい、末端にラジカル重合性不飽和結合を有するエチレン性不飽和単量体と他のエチレン性不飽和単量体とを反応させて得られるものである。具体的には、公知の技術により製造することができ、例えばまずアニオン重合開始剤を用い溶液重合によりエチレン性不飽和単量体を重合させることにより、一官能性リビングポリマーを形成させ、次に所望の分子量に到達した時点で末端にラジカル重合性不飽和結合を有するエチレン性不飽和単量体と反応させる方法等が挙げられる。

【0015】マクロモノマーのラジカル重合性不飽和結合末端基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、スチリル基、アリル基、ビニルベンジル基、ビニルエーテル基、ビニルアルキルシリル基、ビニルケトン基およびイソペンシル基等が挙げられる。特にこの内アクリロイル基、メタクリロイル基が好ましい。

【0016】また重合体部分を構成する単量体としてはアクリル酸アルキル誘導体、メタクリル酸アルキル誘導体、アルケニルベンゼン誘導体などが挙げられる。ラジカル重合性不飽和結合はマクロモノマーの分子鎖の末端基中にあればよく、その末端基が片末端にあるか、両末端にあるかを問わない。

【0017】マクロモノマーの例としては片末端メタクリロイル基型ポリメタクリル酸メチルマクロモノマー、両末端メタクリロイル基型ポリメタクリル酸メチルマクロモノマー、片末端アクリロイル基型ポリアクリル酸ブチルマクロモノマー、両末端アクリロイル基型ポリアクリル酸ブチルマクロモノマー、片末端メタクリロイル基型ポリスチレンマクロモノマー、両末端メタクリロイル基型ポリスチレンマクロモノマー等が挙げられる。

【0018】本発明で用いる末端にラジカル重合性不飽和結合を有するマクロモノマー(A)は数平均分子量が1000~100000の範囲にあるもので、特に1000~10000の範囲にあるものが好ましい。すなわ

ちマクロモノマーの数平均分子量が1000以下になるとマクロモノマーの効果が発揮されにくく、また10000を超えると他の共重合性単量体との共重合性が乏しくなり、収率が著しく低下する。

【0019】またマクロモノマーの使用量は共重合可能なエチレン性不飽和単量体100重量部に対して5~100重量部が好ましく、さらに好ましくは5~30重量部である。5重量部以下になるとマクロモノマーの効果が十分に発揮されず、また、100重量部を超えると重合が安定な状態で進行しない。

【0020】本発明のエチレン性不飽和単量体(B)としては、アクリル酸、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のメタクリル酸エステル類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸の各エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、第3級カルボン酸ビニル等のビニルエステル類；スチレン、ビニルトルエンの如き芳香族ビニル化合物、ビニルピロリドンの如き複素環式ビニル化合物；塩化ビニル、アクリロニトリル、ビニルエーテル、ビニルケトン、ビニルアミド等；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等ハロゲン化ビニリデン化合物；エチレン、プロピレン等の $\alpha$ -オレフィン類；ブタジエンの如きジエン類などが挙げられ、また所望によりアクリルアミド、メタクリルアミド、マレイン酸アミド等の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和酸のアミド類；N-メチロールアクリルアミドまたはメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等の不飽和カルボン酸の置換アミド；ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、アリルアクリレート、トリメチロールアプロパントリメタクリレート等の如き1分子中に2個以上の不飽和結合を有する単量体なども挙げることができる。

【0021】本発明の反応性乳化剤とは、親水基としてサルフェート基またはスルホン基などのイオン性基、またはポリオキシエチレン基などの非イオン性基を有し、かつ同一分子内にエチレン性不飽和結合を有する乳化剤を意味する。例えばスチレンスルホン酸ソーダなどのアルケニルベンゼンスルホン酸(サルフェート)塩類；(メタ)アクリル酸エステルスルホン酸(サルフェート)塩類；ビニルスルホン酸ナトリウムなどのアルケニルスルホン酸(サルフェート)塩類；アリルアルキルイタコネート硫酸エステルなどイタコン酸、フマル酸、マレイン酸骨格を有する反応性乳化剤などのイオン性反応性乳化剤やポリオキシエチレン(またはプロピレン)アルケニル(フェニル)エーテル誘導体などの非イオン性反応性乳化剤が挙げられる。

【0022】またこれら反応性乳化剤の中、イオン性反応性乳化剤と非イオン性反応性乳化剤とを併用することが好ましい。両者を併用することによって単独の場合より安定な状態で重合反応を行うことができる。

【0023】本発明において、乳化剤として上記の反応

性乳化剤のみ用いることができるが、必要により適宜反応性乳化剤に非反応性乳化剤を併用することもできる。非反応性乳化剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、ラウリル硫酸ソーダ、ナトリウムジオクチルスルホサクシネート、アルキルフェニルポリオキシエチレンサルフェートソーダ塩またはアンモニウム塩などのアニオン性乳化剤、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック共重合体など、通常の乳化重合に用いられているものが挙げられる。

【0024】反応性乳化剤量（又は反応性乳化剤及び非反応性乳化剤量）はマクロモノマーを含むエチレン性不飽和単量体100重量部に対して0.2～10重量部が好ましい。0.2重量部以下であれば、十分な効果を出すのが困難であり、また、10重量部を超えると重合が安定な状態で行うことができない。反応性乳化剤使用量の非反応性乳化剤使用量に対する重量比は0.1～1.0の範囲が好ましい。

【0025】本発明の乳化重合における重合条件は一般的に行われている条件で行うことができる。すなわち重合性単量体100重量部あたり、ラジカル重合開始剤0.1～5重量部用い、水媒体50～1000重量部使用して40～90℃で重合することができる。また、上記開始剤と還元剤0.1～5重量部と併用するレッドックス重合にても行うことができる。この際、鉄イオンなどの多価金属塩イオンを生成する化合物が促進剤として併用することも可能である。

【0026】上記反応で用いることができるラジカル重合開始剤としては過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、アゾビスイソブチロニトリルおよびその塩酸塩、過酸化水素、tert-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシドなどが挙げられる。また、これらと併用可能な還元剤としてはナトリウムスルホキシレートホルムアルデヒド、ピロ亜硫酸ソーダ、L-アスコルビン酸等が挙げられる。

【0027】乳化重合時の固形分濃度は実用的な観点より、最終エマルジョンが25～65重量%の固形分濃度となるようにするのが好ましく、また反応系へのエチレン性不飽和単量体およびラジカル重合開始剤および還元剤は一括仕込、連続滴下、分割添加などの公知のいずれの方法でも行うことができる。また、乳化重合時の圧力は常圧下でよいが、ガス状のエチレン性不飽和単量体を使用するときは加圧下で行われる。

【0028】本発明によれば、末端にラジカル重合性不飽和結合を有するマクロモノマーをエチレン性不飽和単量体と乳化共重合する際、反応性乳化剤又はこれと非反

応性乳化剤を用い、エマルジョン中の残留乳化剤量を減らすことにより、エマルジョンフィルムの耐水性、耐候性、付着性などの耐久性が良好でかつ発泡性が抑制された乳化共重合体を得ることができる。

【0029】得られた共重合体水性分散液は従来用いられている用途、例えば粘着剤、接着剤、繊維加工剤、塗料、紙加工、コーティング剤等に用いることができる。

【0030】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の部および%はいずれも重量に基づく値である。

【0031】＜実施例1＞ブチルアクリレート（以下B Aという）260部、メチルメタクリレート（以下MMAという）180部およびアクリル酸10部の混合液にAA-6〔東亜合成化学工業（株）製 片末端メタクリロイル基型MMA共重合体マクロモノマー、数平均分子量約6000〕50部を溶解し、この混合液をレベノールWZ〔花王（株）製 ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、有効成分25%〕20部、スチレンスルホン酸ナトリウム7.5部を乳化剤としてイオン交換水120部中にあらかじめ粗乳化させ、これをホモミキサーを用いて微粒化した。このプレエマルジョンは1日以上分離せず、安定であった。

【0032】攪拌機、温度計、冷却器付き1Lフラスコにイオン交換水200部、レベノールWZ1.0部を仕込、窒素ガスを送入しつつ攪拌しながらフラスコ内を60℃に昇温した。昇温後、前記プレエマルジョン15部をフラスコに仕込、次いで1%塩化第2鉄水溶液1.0部、過硫酸アンモニウム1.0部、ピロ亜硫酸ソーダ0.5部を加え、15分放置した後に残りのプレエマルジョン、過硫酸アンモニウム2.7部をイオン交換水40部に溶解させたもの、ピロ亜硫酸ソーダ1.4部をイオン交換水40部に溶解させたものをそれぞれ滴下ろうとを用いて滴下して重合させた。滴下時間は3時間とし、滴下中フラスコ内の温度は60℃に保持した。滴下終了後、さらに2時間60℃で保持した後に100メッシュのろ布でろ過し、本発明に用いる重合体エマルジョンを得た。重合中フラスコ壁面に僅かに凝集物が付着した他は分離やブロッキングは起こらず、安定であった。

【0033】＜実施例2～5＞表1に記載したモノマー組成および乳化剤組成を使用した他は実施例1と同様に重合をおこなった。いずれの場合もフラスコ壁面に僅かに凝集物が付着した他は分離、ブロッキング等は起こらず、安定であった。

【0034】

【表1】



		実 施 例 (部)				
		1	2	3	4	5
モノマー組成	BA	260	260	210	260	260
	MMA	180	180	230	180	180
	マクロモノマー	50	50	50	50	50
	アクリル酸	10	10	10	10	10
乳化剤組成	レベノールWZ	20	20	20	20	—
	スチレンスルホン酸Na	7.5	7.5	7.5	—	—
	ビニルスルホン酸Na	—	—	—	5	—
	エマール	—	—	—	—	5
	ノイゲン	—	—	—	—	10
	エレミノール	—	—	—	—	25

表中、MAはマクロモノマーを示し、実施例1、4、5はAA-6〔東亜合成化学工業（株）製；片末端メタクリロイル基型MMA共重合体マクロモノマー（数平均分子量約6000）〕、実施例2はAS-6〔東亜合成化学工業（株）製；片末端メタクリロイル基型スチレン共重合体マクロモノマー（数平均分子量約6000）〕、実施例3はAB-6〔東亜合成化学工業（株）製；片末端メタクリロイル基型BA共重合体マクロモノマー（数平均分子量約6000）〕を表わす。

【0035】また、エマールはエマール10〔花王（株）製；イオン性乳化剤（ラウリル硫酸ナトリウム）〕、ノイゲンはノイゲンEA-130T〔第一工業製薬（株）製；非イオン性乳化剤（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）〕、エレミノールはエレミノールJS-2〔三洋化成工業（株）製；イオン性反応性乳化剤（アリルアルキルスルホコハク酸ナトリウム、有効成分40%）〕を表わす。

【0036】＜比較例1～3＞表2に記載したモノマー組成及びエマルジョン組成を使用した他は実施例1と同一の方法にて重合を行った。比較例1～3はいずれも実施例1と同様に重合中フラスコ壁面に僅かに凝集物が付着した他は分離、ブロッキング等は起こらず、安定だった。

\* 50

		比較例(部)		
		1	2	3
モノマー組成	BA	260	260	260
	MMA	230	180	180
	MA	—	50	50
	アクリル酸	10	10	10
乳化剤組成	レベノールWZ	20	40	20
	スチレンスルホン酸Na	7.5	—	—
	エマール	—	—	15
	ノイゲン	—	—	10

\* ジョンフィルムの耐水性、ガラス板に対する付着性試験を行った。

【0038】〔試験方法〕エマルジョンフィルムは3ミルアPLICエーターを用いてガラス板上に塗布し、48時間室温で放置することにより乾燥させ、作成した。

【0039】耐水性：上記方法にてエマルジョンフィルムを塗布したガラス板を水中に24時間浸漬した。

付着性：10mm×10mmで1mm×1mm間隔にてゴバン目カットをほどこした後、市販セロハン粘着テープを貼付し、次いでセロハン粘着テープを剥離し、カット部の残存数測定した。

【0040】これらの試験結果を表3に示した。

【0041】

【表3】

<応用例>これら実施例1～5、比較例1～3のエマル\*

		耐水性	付着性
実施例	1	○	100/100
	2	○	100/100
	3	○	95/100
	4	○	100/100
	5	○	100/100
比較例	1	○	85/100
	2	×	80/100
	3	×	80/100

耐水性判定：○良好、△やや劣る、×不良

この結果、実施例1～5のエマルジョンフィルムは耐水性、付着性ともに良好な結果を示した。

【0042】

【発明の効果】末端にラジカル重合性不飽和結合を有す※

※マクロモノマーとエチレン性不飽和単量体とを乳化共重合する際、反応性乳化剤又はこれと非反応性乳化剤とを併用することにより耐水性、付着性等の耐久性の優れた共重合体樹脂水性分散液を得ることができる。